

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-323171

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 11-171483

(71)Applicant : GS MELCOTEC KK

(22)Date of filing : 14.05.1999

(72)Inventor : OZAKI HIROKI
AOKI TAKU
KOGURE MASANORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a low temperature discharge performance and to inhibit an expansion of a battery after allowed to stand at a high temperature.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode containing a substance for storing and releasing a lithium ion as a constitution element; a negative electrode containing a substance for storing and releasing a lithium ion as a constitution element, and a nonaqueous electrolyte solution. The non-aqueous electrolyte solution contains at least ethylene carbonate and methyl ethyl carbonate and contains 1-5% by weight of propane sultone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-24788

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.12.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-323171
(P2000-323171A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-171483	(71) 出願人	597176832 ジーエス・メルコテック株式会社 京都市南区吉祥院新田壱ノ段町 5 番地
(22) 出願日	平成11年 5 月14日 (1999. 5. 14)	(72) 発明者	尾崎 博樹 京都市南区吉祥院新田壱ノ段町 5 番地 ジ ーエス・メルコテック株式会社内
		(72) 発明者	青木 卓 京都市南区吉祥院新田壱ノ段町 5 番地 ジ ーエス・メルコテック株式会社内
		(72) 発明者	小暮 正紀 京都市南区吉祥院新田壱ノ段町 5 番地 ジ ーエス・メルコテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低温放電性能を高めたうえで、高温放置後の電池の膨れを抑制する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを含有し、かつ、1～5重量%のプロパンスルトン含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを含有し、かつ、1～5重量%のプロパンスルトンを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを含有し、かつ、1～5重量%のプロパンスルトンを含むことを特徴とするに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用の携帯電話、ポータブル電子機器や携帯情報端末などの急速な小形軽量化・多様化に伴い、その電源である電池に対して、小形で軽量かつ高エネルギー密度で、さらに長期間くり返し充放電が実現できる二次電池の開発が強く要求されている。なかでも、水溶液系電解液を使用する鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して、これらの要求を満たす二次電池としてリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池が最も有望であり、活発な研究がおこなわれている。

【0003】非水電解質二次電池の正極活物質には、二硫化チタン、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガン酸化物等の一般式 Li_xMO_2 （ただし、Mは一種以上の遷移金属）で表される種々の化合物が検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガン酸化物などは、4V（vs. Li/Li^+ ）以上の極めて貴な電位で充放電をおこなうため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池を実現できる。

【0004】非水電解質二次電池の負極活物質には、金属リチウムやリチウムを含む合金をはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料を使用すると、サイクル寿命の長い電池が得られ、かつ安全性が高いという利点がある。

【0005】非水電解質二次電池の電解液には、一般にエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒とジエチルカーボネート（DEC）などの低粘度溶媒との混合系溶媒に $LiPF_6$ や $LiBF_4$

等の支持塩を溶解させた電解液が使用されている。特に低粘度溶媒にメチルエチルカーボネート（MEC）やジメチルカーボネート（DMC）などの比較的分子量の小さい溶媒を使用することにより、低温での放電性能が良好になることが知られている。しかし、このようなメチルエチルカーボネートやジメチルカーボネートを電解液に含有した非水電解質二次電池は、低温での放電性能は良好であるが、80℃等の高温に電池が放置されたときに電池が大きく膨れるという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、低温での放電性能が優れており、なおかつ高温放置時の電池の膨れが抑制された非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備えてなる電池において、非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートと、メチルエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートを含有するようにし、さらにこれにプロパンスルトンを添加することが良いことを見出した。そして、その添加量は、非水電解液に対して1～5重量%が良いことを見出した。こうすることにより、電解液へのエチレンカーボネートと、メチルエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートの含有により低温放電性能を向上し、電池の高温放置時の膨れを抑えることができる。

【0008】すなわち、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを含有し、かつ、1～5重量%のプロパンスルトンを含むことを特徴とする。

【0009】本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極と、非水電解液とを備え、前記非水電解液は、少なくともエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを含有し、かつ、1～5重量%のプロパンスルトンを含むことを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における非水電解質二次電池の正極は $LiMO_2$ （ただし、Mは一種以上の遷移金属）で表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物を単独または二種以上を混合して使用することができ、特に放電電圧の高さから遷移金属MとしてCo、Ni、Mnから選択して使用するこ

とが望ましい。また、 LiMn_2O_4 などで表される基本構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を主体とする化合物を用いることも可能である。

【0011】負極はコークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維などの炭素質材料、あるいは金属リチウム、リチウム合金、ポリアセン等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、特に、安全性の高さから炭素質材料を用いるのが望ましい。

【0012】本発明の非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの混合溶媒あるいはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒を用いる。前記混合溶媒に、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、2-メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独でまたは二種以上用いてこれを混合して使用しても良い。

【0013】非水電解液の溶質としての電解質塩は、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 PF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。電解質塩としては中でも LiPF_6 を用いるのが好ましい。

【0014】本発明で用いるプロパンスルTONの化学式を図2に示す。該プロパンスルTONは非水電解液に対して1〜5重量%添加する。1重量%より小さいと、電池の膨れ抑制の効果が得られず、また5重量%より大きいと低温放電性能が悪化してしまうからである。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施例を、比較例とあわせて、説明する。

【0016】図1は、本例に用いた角形非水電解質二次電池の概略断面図である。

【0017】この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする正極合剤を塗布してなる下記正極3と、銅集電体にリチウムイオンを吸蔵・放出する物質を構成要素とする負極合剤を塗布してなる下記負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、電解質塩を含有した非水電解液とを電池ケース6に収納してなるものである。

【0018】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電氣的に接続されている。

【0019】正極合剤は、活物質の LiCoO_2 90重量部と、導電材のアセチレンブラック5重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ20ミクロンのアルミ集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより正極3を作製した。

【0020】負極合剤は、鱗片状黒鉛90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10ミクロンの銅集電体に均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより負極4を作製した。

【0021】セパレータ5には、厚さ25ミクロンの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0022】上述の構成要素を用いて、幅30mm高さ48mm厚み6mmの角形非水電解質二次電池を作製した。

【0023】非水電解液は、下記実施例および比較例のとおり調製した。

【0024】(実施例1) エチレンカーボネート(E C)とメチルエチルカーボネート(MEC)の容積比50:50の混合液に LiPF_6 を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロパンスルTONを5重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0025】(実施例2) エチレンカーボネート(E C)とメチルエチルカーボネート(MEC)の容積比50:50の混合液に LiPF_6 を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロパンスルTONを3重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0026】(実施例3) エチレンカーボネート(E C)とメチルエチルカーボネート(MEC)の容積比50:50の混合液に LiPF_6 を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロパンスルTONを1重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0027】(実施例4) エチレンカーボネート(E C)とメチルエチルカーボネート(MEC)の容積比50:50の混合液に LiPF_6 を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロパンスルTONを0.5重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0028】(実施例5) エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを10重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0029】(実施例6) エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の容積比20:80の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを3重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0030】(実施例7) エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを3重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0031】(実施例8) エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (EMC) とジエチルカーボネート (DEC) の容積比40:40:20の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを3重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0032】(比較例1) エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解

した溶液にプロバンスルトンを添加しないものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0033】(比較例2) エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液にプロバンスルトンを添加しないものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0034】(比較例3) エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを添加しないものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0035】(比較例4) エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを3重量%添加溶解したものを前記角形非水電解質二次電池1の電解液として用いた。

【0036】上記の実施例1～8と比較例1～4の電池を用い、25℃、1C電流で4.1Vの定電流定電圧充電を3時間行ったのち、-10℃で1Cの定電流で放電終止電圧2.75Vまで放電を行い低温における放電容量を測定した。

【0037】また、上記の電池を充電状態で80℃で7日間放置し、放置前後の電池厚みの増加すなわち膨れを測定した。これらの結果を表1に示す。

【表1】

	EC 配合量	MEC 配合量	DMC 配合量	DEC 配合量	プロバンスルトン 添加量 (重量%)	放電容量 (mAh)	電池の 膨れ (mm)
実施例1	50	50			5	460	0.3
実施例2	50	50			3	470	0.4
実施例3	50	50			1	480	0.6
実施例4	20	80			3	490	0.5
実施例5	50		50		3	475	0.5
実施例6	40	40		20	3	465	0.3
比較例1	50	50			0	490	1.0
比較例2	50		50		0	495	1.1
比較例3	50			50	0	320	0.5
比較例4	50	50			0.5	483	1.0
比較例5	50	50			10	410	0.3
比較例6	50			50	3	280	0.3
比較例7	40	40		20	0	465	0.9

【0038】表1の実施例1～3に示されるように、エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の容積比50:50の混合液にLiPF₆を1モル/リットル溶解した溶液に添加剤としてプロバンスルトンを1～5重量%添加溶解したものを電解液とした電池は、低温での放電性能が良好であり、かつ、80℃の高温放置での電池の膨れが小さく良好である。

【0039】また、比較例1および比較例4よりプロバ

ンスルトンの添加量が0.5重量%以下の場合には、高温放置時の膨れが大きくなり、また、比較例5よりプロバンスルトンの添加量が10重量%以上になると低温での放電容量が少なくなり好ましくない。

【0040】なお、実施例4に示されるように、エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の容積比を変えた場合でもプロバンスルトンを添加することによる効果は同じである。

【0041】また、実施例5、比較例2に示されるように、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒からなる電解液の場合も、プロパンスルトンを添加することによる効果が発揮されることが分かる。

【0042】また、実施例6、比較例7に示されるように、エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）にジエチルカーボネート（DEC）を混合した場合でもプロパンスルトンを添加することにより、高温放置後の電池の膨れを抑制することができる。

【0043】また、比較例3、比較例6に示されるように、エチレンカーボネート（EC）にメチルエチルカーボネート（MEC）やジメチルカーボネート（DMC）を混合しない場合は、プロパンスルトンを添加しなくても80℃高温放置時の膨れが小さく、添加の効果は、ほとんど認められない。

【0044】以上の結果より、非水電解液として、少なくともエチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）またはジメチルカーボネート（DMC）のどちらかもしくは両方を含む、かつ、1～5重量%のプロパンスルトンを含むことにより、低温での放電容量を維持しつつ、高温放置後の電池の膨れを抑制することができる。プロパンスルトンを添加することによる効果は顕著であり、その作用機構の詳細は、明らかではないが、電解液中にプロパンスルトンを1～5重量%添加することによって、メチルエチルカーボネート（MEC）や、ジメチルカーボネート（DMC）

C）の分解を抑制する作用があり、そのため分解によるガス発生のための内圧の上昇が小さくなるからではないかと考えられる。また、プロパンスルトンの添加量が5重量%を越える場合に電池の低温放電性能が悪化することは、プロパンスルトンの濃度が増すために電解液の粘度が上昇するために放電反応が阻害されることに起因するものと考えられる。

【0045】

【発明の効果】本発明による電池は、低温での放電性能が良好であり、かつ、高温放置時の電池の膨れが小さく良好な電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

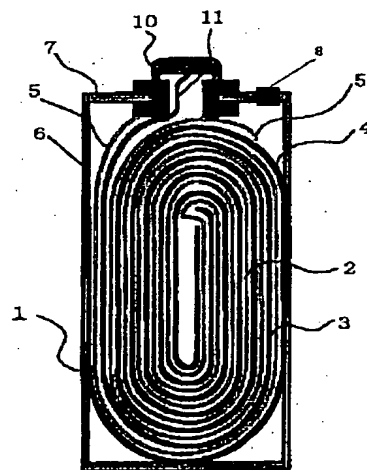
【図1】本発明の一実施形態を示す図であって、角形非水電解質二次電池の縦断面図。

【図2】本発明に用いるプロパンスルトンの化学式を示す図。

【符号の説明】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード

【図1】



【図2】



:(6) 000-323171 (P2000-32JL8

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL06 AL07
AL08 AL12 AM01 AM02 AM03
AM07 BJ02 HJ01